

MAGNETIC SILICA GRAIN AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP2000040608
Publication date: 2000-02-08
Inventor: YAMAUCHI SHOICHI; KASAI KIYOSHI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- international: H01F1/00; B01J21/08; B01J32/00; B03C1/00;
C01B33/00; G01N30/48; G01N33/553
- european: H01F1/059
Application number: JP19980219877 19980721
Priority number(s): JP19980219877 19980721

Report a data error here

Abstract of JP2000040608

PROBLEM TO BE SOLVED: To make feasible of easily manufacturing the magnetic silica grains in high reproducibility pertinent to a catalyst carrier, etc., by a method wherein the specific amounts of Si alcoxypolymer and a magnetic body brought into contact are evenly blended with each other for gelling, cleaning and drying up. **SOLUTION:** Si alcoxypolymer is hydrolyzed by an acid to produce Si alcoxypolymer, and then a solution containing a magnetic body, an interface activator and an organic solution in carbon number exceeding 4 is added to another solution containing the Si alcoxypolymer so as to evenly disperse the magnetic body in the whole solution. Next, the produced mixture is brought into contact with water to be spheroidized for gelling by adding a basic material later and then the gel, after cleaning step, is dried up. Furthermore, as for the content of the magnetic body in the magnetic silica grain, 5-50 wt. % of the whole amount of the magnetic silica grain is preferable while as for the range of the mean grain diameter of the magnetic silica 1-200 μm is preferable.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-40608

(P2000-40608A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 F 1/00		H 0 1 F 1/00	Z 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	M 4 G 0 7 2
	32/00		5 E 0 4 0
B 0 3 C 1/00		B 0 3 C 1/00	Z
C 0 1 B 33/00		C 0 1 B 33/00	

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-219877	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成10年7月21日 (1998.7.21)	(72) 発明者	山内 正一 神奈川県横浜市青葉区たちばな台2-7-3 (72) 発明者 笠井 清 神奈川県横浜市都筑区富士見が丘1-25-502

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性シリカ粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等に好適な、磁性体がシリカ粒子中に均一に分散し、かつ一定量導入された磁性シリカ粒子及びこのような磁性シリカ粒子を再現性よく、容易に製造する方法を提供する。

【解決の手段】 磁性体を含むシリカ粒子において、磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、かつ磁性体がシリカ粒子の内部に均一に分布していることを特徴とする磁性シリカ粒子及び、SiアルコキシドよりSiアルコキシドポリマーを生成させ、これに磁性体を担持させる製造方法を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】磁性体を含むシリカ粒子において、前記磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、かつ前記磁性体が前記シリカ粒子の内部に均一に分布していることを特徴とする磁性シリカ粒子。

【請求項2】磁性体の平均粒径が100nm以下であることを特徴とする請求項1記載の磁性シリカ粒子。

【請求項3】磁性体が超常磁性構造を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の磁性シリカ粒子。

【請求項4】磁性シリカ粒子の平均粒径が体積平均粒径で3～15 μ mであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の磁性シリカ粒子。

【請求項5】磁性シリカが球状であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の磁性シリカ粒子。

【請求項6】磁性シリカ粒子を製造するに当たり、

a) Siアルコキシドを酸で加水分解し、Siアルコキシドポリマーを生成させ、Siアルコキシドポリマーを含む溶液を得る工程、

b) a)の工程で得られるSiアルコキシドポリマーを含む溶液に、磁性体、界面活性剤及び炭素数4以上の有機溶媒を含む溶液を加え、磁性体を均一に分散させて、Siアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得る工程、

c) b)の工程で得られる混合物を水と接触させて球状化し、その後に塩基性物質を添加してゲル化させる工程、

d) c)の工程で得られるゲルを洗浄後、乾燥する工程、の4工程を少なくとも経ることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項7】請求項6に記載の磁性シリカ粒子の製造方法の工程d)において、ゲルを洗浄後、乾燥させた後に、さらに焼成することを特徴とする磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項8】請求項6又は請求項7に記載の磁性シリカ粒子の製造方法の工程a)において、Siアルコキシドポリマーの粘度が25℃において10～1000mPa・sであることを特徴とする磁性シリカ粒子の製造方法。

【請求項9】請求項6～8のいずれかに記載の磁性シリカ粒子の製造方法の工程a)において、Siアルコキシドポリマーを炭素数4～6のアルコールにて希釈してSiアルコキシドポリマーを含む溶液を得ることを特徴とする磁性シリカゲルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等に使用することが可能な磁性及び強度を有し、特に、その磁性体がシリカ粒子中に均一に分散して導入されているシリカ粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より吸着剤や吸着用の固相担体としてはシリカゲル等が良く知られているが、これらを用いる場合、その回収のためには遠心分離法や、あるいはフィルターによる濾過等を行わなければならない、簡便な方法ではなかった。また、吸着、抽出操作においては、目的とする吸着物や抽出物とそれ以外の他の物質とを分離する必要があるが、従来の遠心分離法、カラム分離法、電気泳動法等の手法では分離のみでも長時間を要し、簡便な方法ではないという課題を有していた。

【0003】そのため、目的の物質を分離する手段として、特開昭61-181967に記載のように、粒子に強磁性体を付加し、磁場を与えることにより、目的の粒子を回収するという方法があった。しかし、この方法では、吸着、抽出、反応操作等において、粒子が均一に分散した状態にてその操作を実施したい場合においても強磁性体自身が自己会合してしまい、粒子の存在状態を自由に制御できないという欠点を有していた。

【0004】近年、強磁性体自身の自己会合をなくす方法として、前記の特開昭61-181967に記載のように、磁性体として超常磁性体を用いた方法が開示されている。さらに、特許2554250号には、ゲルマトリックスに超常磁性磁気反応性物質を捕捉させ運動性の高い試薬担体について開示している。これらに記載の超常磁性磁気粒子は、酸化鉄等の強磁性体を永久磁性を維持するのに必要な磁区の大きさより小さい微粒子にして粒子中に含ませたもので、外部磁場により強磁性を示す性質を有する。その性質を利用し、分散させる時には外部磁場をかけず、凝集させる時に外部磁場をかけて溶液中の粒子を凝集させる方法である。しかしながら、シリカ粒子中に磁性体を導入する方法としては、シリカ粒子に磁性体の原料である化合物の塩、たとえば塩化物等を水溶液中に溶かし、そこに、シリカ粒子を導入し、イオンの吸着させたのち、磁性体の酸化物に変換する方法があるが、この方法では、シリカの表面および細孔内にしかFeイオンは吸着されず、導入量が不均一であり、また、表面への偏析が生じ、さらには、表面修飾や他の多成分元素からなる磁性体の導入が困難になるといった問題点があった。

【0005】また、磁性体表面にシリカをコーティングする方法では、磁性体の凝集が起きやすく、また、シリカ粒子に磁性体をコーティングする方法では、表面修飾が困難になり、いずれの場合にも磁性体の微粒子化が困難であるといった問題点があった。

【0006】このように、シリカ粒子中での磁性体の導入量を容易に制御することはできず、さらに、磁性体が導入された粒子中の磁性体の分布については、制御されておらず、磁性体が表面に偏析していたり、粒子内部に不均一に導入されていたりして、粒子中に磁性体を一定量、かつ均一に分布させて導入することはできず、磁性

粒子の磁気的性質の不均一さを生じる原因となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記に記載した背景、課題等に鑑み、吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体等に好適な、磁性体がシリカ粒子中に均一に分散し、かつ一定量導入された磁性シリカ粒子及びこのような磁性シリカ粒子を再現性よく、容易に製造する方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、シリカ粒子を形成するための原料に一定量の磁性体をシリカ粒子を形成するための原料に含ませ粒子を形成させて磁性を付与された磁性シリカ粒子を製造する際に、Siアルコキシドポリマーと磁性体の所定量を接触させた後、Siアルコキシドポリマーと磁性体とが均一に混じり合うようにし、その後ゲル化させ、洗浄、乾燥処理を施すことで磁性体をシリカ粒子中に所定量導入でき、さらに粒子中に磁性体が均一に分散させることができ、このようにして得られた磁性を有したシリカ粒子は粒子毎の磁気的不均一さが少なく、種々の吸着用担体、抽出用担体、触媒担体として有用であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明は、磁性体を含むシリカ粒子において、磁性体の含有量が全量の5～50重量%であり、かつ磁性体がシリカ粒子中に均一に分布されることを特徴とする磁性シリカ粒子及び、このような粒子を再現性よく、容易に製造する方法に関するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】まず、本発明の磁性シリカ粒子について説明する。

【0012】本発明の磁性シリカ粒子において用いられる磁性体としては、磁気的性質を示す物質であれば特に制限されるものではないが、磁力を与えられることで強い磁性を発生し、磁力がなくなるとその磁性もなくなる、いわゆる超常磁性を示すものが好ましい。このような性質を示すものとしては、例えば、スピネル型やランバイト型のフェライトや、鉄、ニッケル、コバルト等を主成分とした合金が挙げられる。これらの中でも、シリカ粒子内に磁性体がより均一に分散できるように粒径が10nm以下の磁性体が好ましく用いられる。特に、マグネタイトやフェライトの超微粒子を水や有機溶媒に懸濁させて得られる磁性流体が好ましく用いられ、この磁性流体とはその直径が約10nm以下のマグネタイトやフェライトなどの磁性微粒子を水や有機溶媒中に懸濁させたコロイド状の流体である。

【0013】本明細書においては、磁性体のシリカ粒子の内部に均一に分布しているとは、導入された磁性体が

シリカ粒子の表面よりやや内側に均一あるいは均等に分布している状態をいい、その状態の確認は、例えば、磁性シリカ粒子をその断面で切断し、EPMA、TMA等の粒子内部の磁性体を構成するFeなどの分布を測定できる装置等により、磁性体の凝集の有無、分布状態を確認することである。

【0014】本発明の磁性シリカ粒子中の磁性体の含有量としては、磁性シリカ粒子全量の5～50重量%、さらに5～25重量%の範囲であることが好ましい。磁性体の含有量が5重量%未満の場合には、得られた磁性シリカ粒子の磁性が十分ではないため、実際の用途面における分離操作において問題となり、50重量%を超える場合には、磁性シリカ粒子中に磁性体同士の凝集が強くなって均一に導入できなくなり、さらに、得られる磁性シリカ粒子の表面にシラノール基のような化学的修飾に用いられる官能基が少なくなって化学修飾させることが困難となることがあるため好ましくない。

【0015】また、本発明の磁性シリカ粒子中のシリカ部分はSi（シリコン）とO（酸素）との結合からなる重合体であり、シリカゲル、シリカガラス、酸化ケイ素、ケイ酸塩などと実質的に同等のものである。そして、このシリカの重合体は上記記載の磁性体のまわりを化学的あるいは物理的結合を形成しながら取り囲んでいる状態にあるものと考えられる。

【0016】本発明の磁性シリカ粒子の平均粒径の範囲としては、特に限定されるものではないが、用途に応じて粒径を最適化することができ、さらに、1～200μmであることが好ましい。平均粒径が1μm未満の場合には、粒子が小さすぎて分離の際に時間がかかり過ぎたり、触媒用担体として固定床にて利用する際に望ましい流速が得られなくなったりすることがあり、200μmを超える場合には、実際の使用面においてゲルが破壊されたりしてその形状を維持できなくなることがある。

【0017】また、磁性シリカ粒子の形状は特に限定されるものではないが、球状であることが好ましい。この理由は、粒子が球状であることで、用途面において、反応部位の均一性が高まり、その結果、反応物との接触確率が均一になって反応が均一になり、また、不定形のものに比べ分離、流速面で反応効率が高まることが期待でき、さらに、粒子の強度も大きくなるからである。

【0018】本発明の磁性シリカ粒子の表面構造、細孔構造については特に限定されることはなく、本発明の目的を逸脱しない限り、いかなる表面構造、細孔構造のものをも包含する。

【0019】次に、本発明の磁性シリカ粒子の製造方法について説明する。

【0020】本発明の磁性シリカ粒子の製造方法は、以下の4工程を少なくとも経る製造方法により、容易に製造できる。

【0021】a) Siアルコキシドを酸で加水分解し、

Siアルコキシドポリマーを生成させ、Siアルコキシドポリマーを含む溶液を得る工程、

b) a) の工程で得られるSiアルコキシドポリマーを含む溶液に磁性体、界面活性剤及び炭素数4以上の有機溶媒を含む溶液を加え、磁性体を均一に分散させて、Siアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得る工程、

c) b) の工程で得られる混合物を水と接触させて球状化し、その後に塩基性物質を添加してゲル化させる工程、

d) c) の工程で得られるゲルを洗浄後、乾燥する工程、

以下、上記の工程に従って詳しく説明する。

【0022】工程a) 本発明の製造方法において使用されるSiアルコキシドとしては、以下に示す製造方法において、加水分解によりポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができ、例えば、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-n-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、等を挙げることができる。また、本発明の製造方法においては、Siアルコキシド以外に、Ti、Zr、Al等の他の金属アルコキシドを添加してもよい。

【0023】まずSiのアルコキシドを酸性溶液中でゲル化しない程度に部分的に加水分解する。酸性溶液としては酸、水および有機溶媒の混合溶液が好ましい。このとき使用される酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、辛酸等の有機酸が挙げられる。有機溶媒としては酸、水及びSiアルコキシドと均一に混合するものが好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコールが好ましい。添加する水の量はSiアルコキシドを部分的に加水分解する量、すなわちSiアルコキシド1モルに対して4モル以内であることが好ましい。加水分解反応の条件としては、Siアルコキシドの加水分解を均一に行わせるため、混合溶液を10～80℃の温度の範囲で、30分～5時間攪拌させることでよい。

【0024】Siアルコキシドを加水分解した後、次に上記Siアルコキシド溶液を重合する。重合条件としては、10～200℃の温度の範囲で1～48時間行なうことでよく、反応後、溶媒あるいは反応で生成したアルコール等を除去してSiアルコキシドポリマーを得る。Siアルコキシドポリマーの重合度、すなわち、分子量は水の量、重合温度、重合時間等により制御することができる。

【0025】Siアルコキシドポリマーの重合度と粘度の間には相関があり、Siアルコキシドポリマーの重合度が高くなるほど粘度は高くなる。Siアルコキシドポリマーの重合度としてはゲル化が起こらない程度であって、室温における粘度で10～1000 mPa・sの範囲、さらに20～500 mPa・sの範囲であることが

好ましい。この理由は、粘度が1000 mPa・sを超える場合には後の工程b)において磁性体がSiアルコキシドポリマーに均一に分散させることが難しく、粘度が10 mPa・s未満の場合には後の工程c)においてゲル化させる際にゲル化が起こりにくくなるためである。また、ここでいう粘度は、例えば、JIS-K-7117-1987に準拠し、25℃における粘度を測定することで確認できる。粘度がこの範囲にあればゲル化時において均一なゲルを得ることができる。

【0026】得られたSiアルコキシドポリマーはそのまま、あるいは有機溶媒で希釈して混合した溶液を調製して、少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液とする。Siアルコキシドポリマーを有機溶媒で希釈する場合には、用いられる有機溶媒としては、シクロヘキサン、ベンゼン等の炭化水素、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール等のアルコール等の、Siアルコキシドポリマーを溶解し、かつ水への溶解度が低いものが好ましい。この理由は磁性シリカ粒子を製造する際にはSiアルコキシドポリマーを含む相を水に分散して球状化を行い、その後ゲル化を行うが、球状化の際にはSiアルコキシドポリマーが溶解している必要があり、さらにゲル化の際には、Siアルコキシドポリマーを含む溶液相に急激に水が進入すると磁性体が凝集してしまうのを避けるためである。また、有機溶媒で希釈する場合のSiアルコキシドポリマーの濃度としては、球状のゲルを得るために希釈された溶液全量に対して20重量%以上であることが好ましい。

【0027】工程b) 次に工程a) で得られる少なくともSiアルコキシドポリマーを含む溶液に磁性体を加えて、Siアルコキシドポリマーと磁性体を含む混合物を得る。用いられる磁性体としては、Siアルコキシドポリマーへの分散性の面から、界面活性剤を含む水又は有機溶媒からなる分散溶液に分散させて懸濁液状又は溶液状としたものが好ましく、さらに分散剤として有機溶媒を含んだものが好ましく用いられ、特に10 nm程度の小さな粒子径を有し、この磁性粒子のSiアルコキシドポリマーへの分散性やその安定性がよい磁性流体が好ましく用いられる。この磁性流体としては、市販品等をそのままあるいは溶媒置換等を実施して用いることもできる。

【0028】ここで、磁性体をポリマーへ分散させるにあたっては、Siアルコキシドポリマーやその希釈溶媒との混合溶液に磁性体を均一に分散させることが好ましい。

【0029】磁性体のSiアルコキシドポリマーへの添加に際しては、所定量の磁性体を直接添加することもできるし、あらかじめ磁性体を溶媒に分散させた溶液をSiアルコキシドポリマーに添加することもできる。

【0030】また、磁性体を溶媒に分散させた溶液を調製する際は、溶媒としては、Siアルコキシドポリマーへの磁性体の分散性を確保するために、炭素数4以上の極性の低い有機溶媒を用いることが好ましい。このような有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等の炭化水素、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール等のアルコールなどが挙げられる。さらに、これらの内でも、炭素数が4~6のアルコールが好ましく用いられる。この理由は、次の工程c)でSiアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を水と接触させ、懸濁状態として球状化を行うが、その際に、水への溶解度がこのような懸濁状態を維持し、かつその後のゲル化の反応も速やかに行わせるのに適しているからである。

【0031】さらに、溶媒と混合された磁性体や磁性流体中の磁性体を分散させ、磁性体同士の凝集をなくして分散状態を安定化させるために、界面活性剤を添加することが好ましいが、磁性体の表面や表面付近を界面活性剤等で処理したものをを用いてもよい。ここで、用いられる界面活性剤としては、磁性体の表面電荷を打ち消す作用を有するものが好ましく、例えば、陰イオン性界面活性剤が挙げられる。また、磁性体に添加して用いる場合の界面活性剤の濃度は高い方が磁性体の分散性が高まることから好ましく、磁性体を含む溶液中に3重量%以上、さらに8重量%以上存在していることが好ましい。

【0032】また、磁性体をSiアルコキシドポリマーと混合する際に、磁性体を均一に分散させるために、Siアルコキシドポリマーの重合度が前記した粘度の範囲のものであればよい。この範囲にあれば、Siアルコキシドポリマーの分子量が磁性体の分散性、その安定性にも寄与し、また、粘稠にもならないため操作が容易となるからである。

【0033】このように、磁性体や有機溶媒の種類、磁性体と接触させる界面活性剤の濃度や種類、Siアルコキシドポリマーの重合度、Siアルコキシドポリマーの希釈溶媒を組み合わせることで、磁性体をSiアルコキシドポリマーへ均一に分散させてSiアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を得ることができる。

【0034】工程c)次に、工程b)で得られたSiアルコキシドポリマー及び磁性体を含む混合物を、攪拌下に水中に分散させ、懸濁して、球状化する。ここで、磁性体の分散性をさらによくするため、用いられる水へ界面活性剤、ポリビニルアルコール等の分散剤を添加してもよい。

【0035】球状化後、上記記載の混合液又は混合物へ塩基性物質を添加してゲル化する。ゲル化の詳しい機構は明確ではないが、塩基性物質の作用によりSiアルコキシドポリマー中のアルコキシド基が加水分解してシラ

ノール基が生成し、このシラノール基が縮合反応により三次元的に結合しシリカの重合体が生成することでゲル化するものと考えられる。用いられる塩基性物質としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物、アミン、尿素等の有機塩基性化合物が挙げられる。ゲル化の際にSiアルコキシドポリマー中のアルコキシ基をほぼ完全に加水分解するために、pH8~11のpH範囲、30~100℃の温度範囲で、1~10時間攪拌することにより、

【0036】工程d)生成したゲルは濾過、遠心分離等により分離し、水洗後乾燥する。濾過、分離の方法としては公知の方法を用いることができる。また、洗浄の際に使用する水としては、水、温水等の通常使用できる水であればよい。

【0037】さらに、乾燥条件としては、水分を直接蒸発させるか、あるいは、有機溶媒と置換して後、乾燥する。ここで用いられる有機溶媒としては、例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール等のアルコール、酪酸メチル、酪酸エチル等のエステル、シクロペンタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン等のケトン等々が挙げられる。

【0038】さらに工程d)で得られる乾燥ゲルの強度が向上させるため焼成してもよい。その焼成条件としては、大気雰囲気中、あるいは、窒素ガスのような不活性雰囲気中、水素ガスのような還元雰囲気中で、1000~1500℃の温度範囲で1~24時間焼成することによりゲル状、ガラス状、酸化物状の磁性シリカ粒子を得ることができる。

【0039】このようにして得られた本発明の磁性シリカ粒子を種々の用途に用いる際に、粒径を揃えるためにふるい等により分級して用いることもできる。特に本発明の磁性シリカ粒子においては、その粒子中に一定量の磁性体が均一に分散しており、従って、同じ大きさの粒子の場合、ほぼ同量の磁性体が含まれることが期待できるため、所定の磁界を与えられればほぼ同じ磁力を有することとなり、例えば本発明の磁性シリカ粒子を含む懸濁液中より溶液と粒子を分離するには一定時間あるいは一定の磁界によりほぼ一律に粒子を移動させることができ、自動分析装置等へ組み込んで自動運転する際に有用となる。

【0040】また、得られた磁性シリカ粒子の表面を化学修飾する場合、磁性シリカ粒子の比表面積が小さく、表面にシラノール基の存在量が少ない時は、あらかじめ、フッ化水素酸等にシリカ粒子を接触させ、表面のシラノール基量の調整使用することができる。

【0041】以上の手法により、本発明の磁性シリカ粒

子が得られる。

【0042】また、本発明の磁性シリカ粒子は、その表面にシラノール基が存在しており、主に親水性相互作用を利用して、吸着、抽出、反応用として、そのまま使用することができるし、磁性シリカ粒子の表面を、例えば、疎水性基を導入して化学修飾することもでき、疎水性相互作用を利用した用途にも使用できる。

【0043】さらに、生物由来材料である、抗体、酵素等の蛋白質、ペプチドや核酸などと結合させ、免疫測定、核酸の測定等の各種の測定法やアフィニティークロマトグラフィー等の分離手段などに用いられる固定化担体として使用することもできる。また、磁性材料やスパーサーとして、使用することもできる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらに実施例により本発明はなんら限定されるものでない。なお、各評価は以下に示した方法によって実施した。

【0045】実施例で使用した磁性流体について、その磁気ヒステリシスを振動試料型磁力計（VSM）（理研電子製、型式：BHV-50）を用いて、その磁気ヒステリシスを測定したところ、超常磁性を示すものであった。

【0046】（1）磁性体の含有量

Siについては、磁性シリカ粒子を王水により分解後、過塩素酸処理し、重量法により測定した。Fe（鉄）については、硝酸・フッ化水素酸により分解後、過塩素酸処理し、ICP発光法により測定した。

【0047】（2）平均粒径

磁性シリカ粒子の一部を、走査型電子顕微鏡（SEM、COULTER社製、型式：ISI-130）で観察し、インタセプト法により求めた。

【0048】（3）粘度

JIS-K-7118-1987に準拠し、B型粘度計（東京計器社製、型式：BH）により、25℃における粘度を測定した。

【0049】（4）ゲルの内部分析

磁性シリカ粒子の内部にある磁性体を、以下に示す、TEM（transmission electron microscopy）による方法で測定した。すなわち、磁性シリカ粒子をエポキシ樹脂で包埋し、ミクロームにて切断し、切片をコロジオン支持メッシュに付着させた後乾燥させた。これをJEM-2000FX（日本電子製）を用いて観察した。また、観察された粒子が磁性体を含む粒子であるかはEDS（energy dispersive X-rays spectrometer）により確認した。

【0050】実施例1

Si（OC₂H₅）₄、120.0gとエタノール50.0gの混合溶液を40℃で30分攪拌した。この混合溶

液を40℃で攪拌しながら1/100N-塩酸水溶液12.0gを滴下した。この溶液を30分攪拌した後、90℃で3時間、さらに165℃で10時間攪拌して留出物を除去し、Siアルコキシドポリマーを得た。この操作は窒素雰囲気中で行なった。得られたSiアルコキシドポリマーの粘度を前記した方法により測定したところ、粘度は室温で250センチポイズであった。得られたSiアルコキシドポリマーのうち35.0gを1-ペンタノール30.0gに溶解した。この溶液に市販の磁性流体（（株）フェローテック製、：全量に対して、磁性体量35重量%、界面活性剤量10重量%、1-ブタノール溶液含有）6mlを添加し、磁性体が均一に分散した溶液を得た。この溶液を600回転で攪拌中の80℃の5%ポリビニルアルコール水溶液250.0gに投入した。30分攪拌後、5重量%のアンモニア水溶液10.0mlを加え、80℃で3時間攪拌した。得られた懸濁液を70℃の温水1000mlに投入し、固体を濾取後、温水で洗浄した。洗浄後、2-プロパノールで3回置換し、真空乾燥し、球状の磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量を前記した方法により測定すると粒子全量の7.0重量%であり、平均粒径は8.0μmであった。

【0051】また、得られた磁性シリカ粒子内部の磁性体の分布を上記記載の方法により測定した。磁性シリカ粒子の断面を3000倍の倍率で撮影したSEM観察結果を図1に、図1と同じ像につき磁性体由来するFeをEPMAで撮影し図2に示した。また、図2をもとにFe部分を黒で示されるようにスケッチし、図3に示した。さらに、磁性シリカ粒子の断面を400000倍の倍率で磁性体由来するFeをTEMで撮影し図4に示し、図4をもとに磁性体のひとつずつを黒で示されるようにスケッチし、図5に示した。

【0052】この結果、図1に見られるように得られた磁性シリカ粒子は球状の粒子であり、図2、3に見られるように磁性シリカ粒子中に磁性体由来するFeが粒子内部に均一に分散していることが分かる。また、図4、5に見られるように磁性シリカ粒子中に存在する磁性体は凝集することなく粒子中に均一に分散していることが分かる。

【0053】実施例2

磁性流体の添加量を12mlにした以外は実施例1と同様の方法により、乾燥処理まで行なったゲルを電気炉で、1000℃、1時間焼成を行い、磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量を前記した方法により測定すると粒子全量の15.9重量%であり、平均粒径は6.7μmであった。

【0054】また、得られた磁性シリカ粒子内部の磁性体の分布を上記記載の方法により測定した。磁性シリカ粒子の断面を3000倍の倍率で撮影したSEM観察結果を図6に、図6と同じ像につき磁性体由来するFe

をEPMAで撮影し図7に示した。また、図7をもとにFe部分を黒で示されるようにスケッチし、図8に示した。さらに、磁性シリカ粒子の断面を200000倍の倍率で磁性体由来するFeをTEMで撮影し図9に示し、図9をもとに磁性体のひとつずつを黒で示されるようにスケッチし、図10に示した。

【0055】この結果、図6に見られるように得られた磁性シリカ粒子は球状の粒子であり、図7、8に見られるように磁性シリカ粒子中に磁性体由来するFeが粒子内部に均一に分散していることが分かる。また、図9、10に見られるように磁性シリカ粒子中に存在する磁性体は凝集することなく粒子中に均一に分散していることが分かる。

【0056】比較例1

得られたSiアルコキシドポリマーを1-プロパノールに溶解した以外は実施例2と同様にして磁性シリカ粒子を得た。この時、得られたSiアルコキシドポリマーの粘度を前記した方法により測定したところ、粘度は室温で220センチポイズであった。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量を前記した方法により測定すると粒子全量の10.2重量%であり、平均粒径は15.6μmであった。

【0057】また、得られた磁性シリカ粒子内部の磁性体の分布を上記記載の方法により測定した。磁性シリカ粒子の断面を2000倍の倍率で撮影したSEM観察結果を図11に、図11と同じ像につき磁性体由来するFeをEPMAで撮影し図12に示した。また、図12をもとにFe部分を黒で示されるようにスケッチし、図13に示した。

【0058】この結果、図11に見られるように得られた磁性シリカ粒子中には黒い部分で示されるように磁性体が不均一に分散しており、さらに、図12、13に見られるように磁性シリカ粒子中に磁性体由来するFeが粒子内部に不均一に分散し、また磁性体が凝集していることも分かる。

【0059】比較例2

FeCl₂・5H₂O 7.25g、FeCl₃・6H₂O 5g、Na₂S₂O₄ 0.8g、蒸留水15gを混合し、混合溶液20mlを調製した。この溶液中に乾燥した多孔質シリカゲル(SIL-60、東ソー製)を10g加えて、1時間攪拌した。続いて、この溶液を5重量%のアンモニア水溶液150ml中に導入し、2時間攪拌した。続いて、1時間この混合溶液を静置した後、上澄み液を除去し、100mlの蒸留水を加えて洗浄し、濾過した。この洗浄・濾過を5回繰り返した。得られたゲルを電気炉中で、大気中500℃で焼成し、磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量を前記した方法により測定すると粒子全量の7.2重量%であり、平均粒径は6.0μmであった。また、磁性シリカ粒子内部の磁性体の分布を前記した方法により測定

したところ、Fe(磁性体)の分布は表面付近に偏析し、磁性シリカ粒子中で不均一であった。

【0060】比較例3

15重量%の硫酸水溶液20gが入った反応容器を20℃に設定し攪拌した。この反応容器に、攪拌しながらSiO₂濃度が12重量%のケイ酸ナトリウム水溶液を57g添加し、ケイ酸を得た。さらに、この溶液に市販の磁性流体(株)フェローテック製：全量に対して、磁性体量35重量%、界面活性剤量10重量%、1-ブタノール溶液含有)を17mlを添加し、1時間反応させてゲル化させ、さらに80℃に昇温して2時間反応させてゲル化を完了させた。温水にて洗浄後、乾燥させ、磁性シリカ粒子を得た。得られた磁性シリカ粒子のFe含有量を前記した方法により測定すると粒子全量の1.9重量%であり、平均粒径は9.2μmであった。また、磁性流体を添加した際に磁性体が凝集して沈殿してしまい、ほとんどの磁性体がシリカ粒子中に分散しなかった。さらに磁性シリカ粒子内部の磁性体の分布を前記した方法により測定したところ、シリカ中の磁性体も凝集しており、均一に分散していなかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の磁性シリカ粒子は、磁性体が粒子中に均一に分散しており、吸着剤や吸着用担体、抽出剤や抽出用担体、触媒担体として好適に使用できる。また、本発明の製造方法によれば、磁性体が均一に分散し、また、製造条件を制御して一定量の磁性体が導入された磁性シリカ粒子を再現性よく、容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た磁性シリカ粒子の断面を3000倍の倍率で観測したSEM撮影の写真である。

【図2】実施例1で得た磁性シリカ粒子の断面のFeを3000倍の倍率で観測したEPMA撮影の写真である。

【図3】図2のFe部分のスケッチ図である。

【図4】実施例1で得た磁性シリカ粒子の断面を400000倍の倍率で観測したTEM撮影の写真である。

【図5】図4の磁性体のスケッチ図である。

【図6】実施例2で得た磁性シリカ粒子の断面を3000倍の倍率で観測したSEM撮影の写真である。

【図7】実施例2で得た磁性シリカ粒子の断面のFeを3000倍の倍率で観測したEPMA撮影の写真である。

【図8】図7のFe部分のスケッチ図である。

【図9】実施例2で得た磁性シリカ粒子の断面を200000倍の倍率で観測したTEM撮影の写真である。

【図10】図9の磁性体のスケッチ図である。

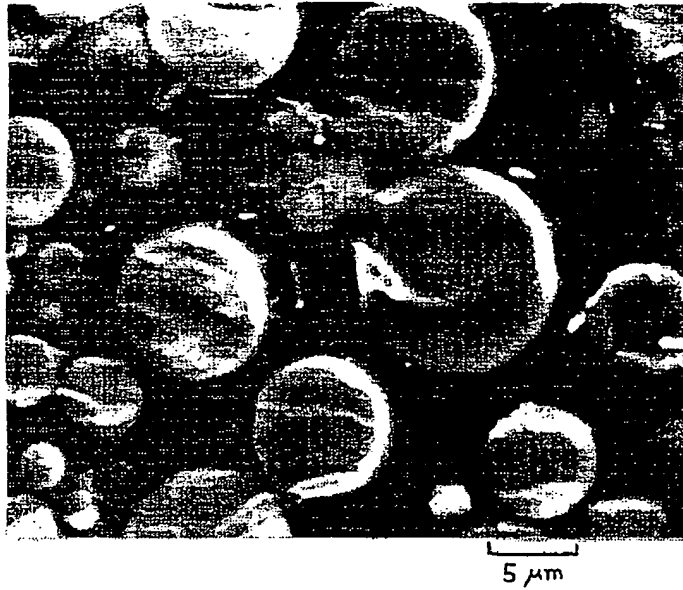
【図11】比較例1で得た磁性シリカ粒子の断面を2000倍の倍率で観測したSEM撮影の写真である。

【図12】比較例1で得た磁性シリカ粒子の断面のFe

を2000倍の倍率で観測したEPMA撮影の写真である。*【図13】図12のFe部分のスケッチ図である。
*

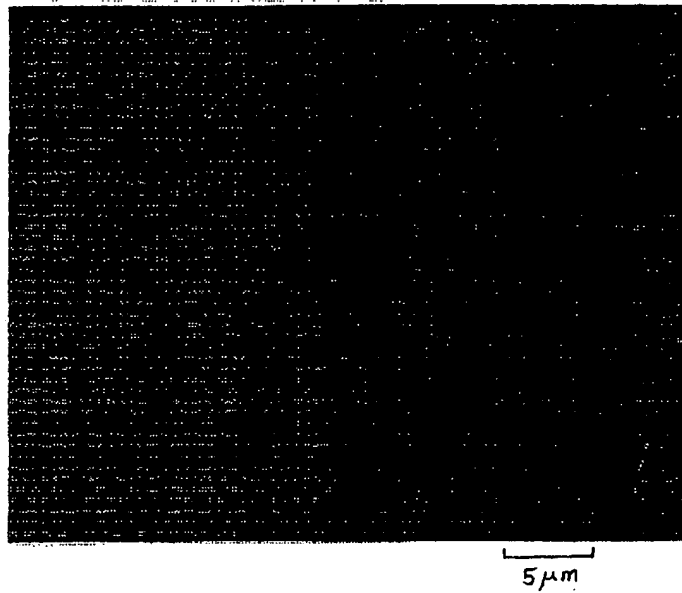
【図1】

図面代用写真



【図2】


図面代用写真



【図3】




X 3,000倍

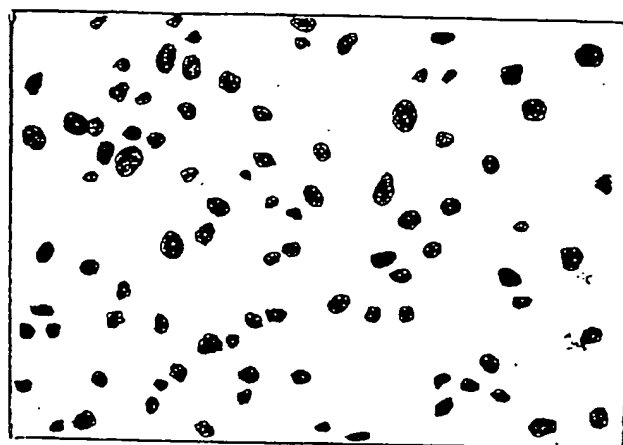

5 μ m

【図4】


図面代用写真


50 nm

〔図5〕

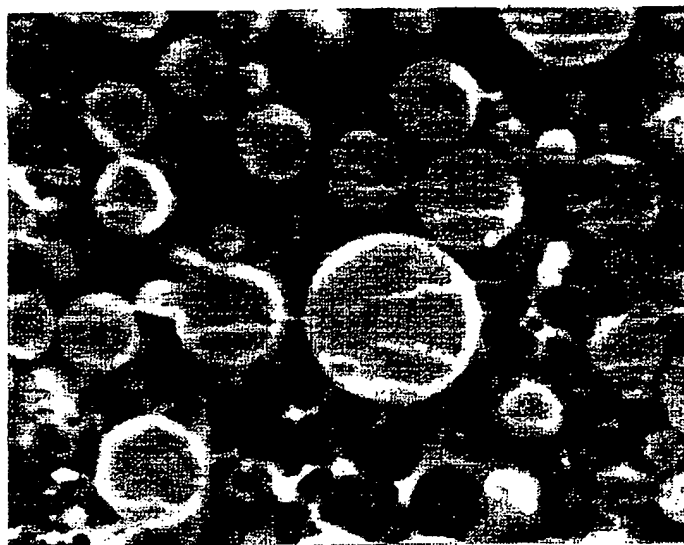


X 400, 000倍


50nm

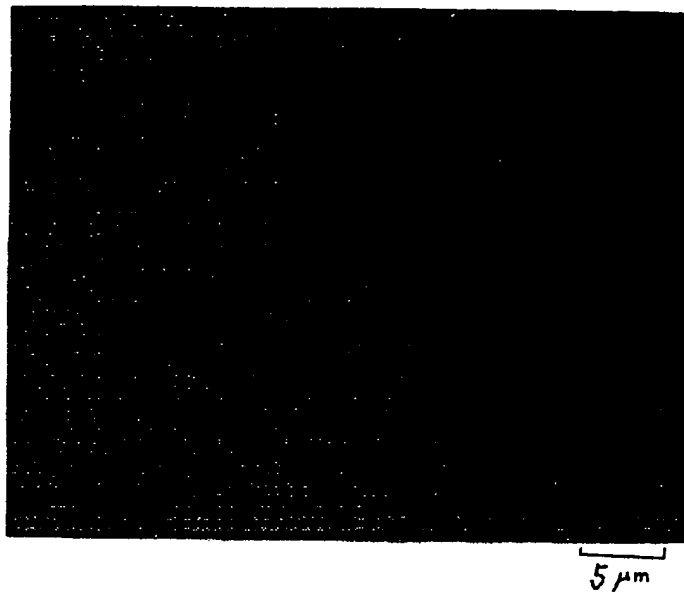
〔図6〕

図面代用写真

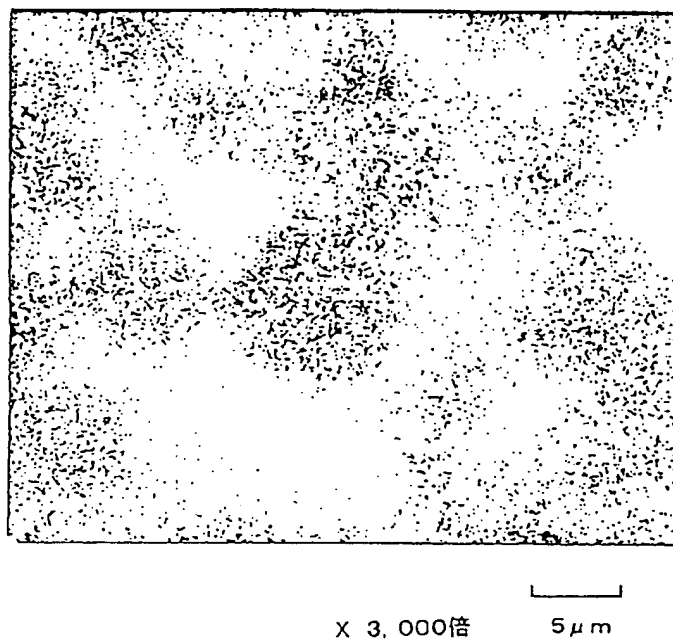

5 μ m

〔図7〕

図面代用写真

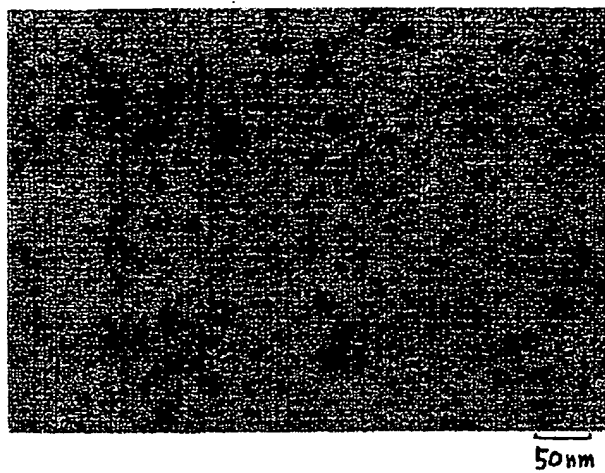


〔図8〕

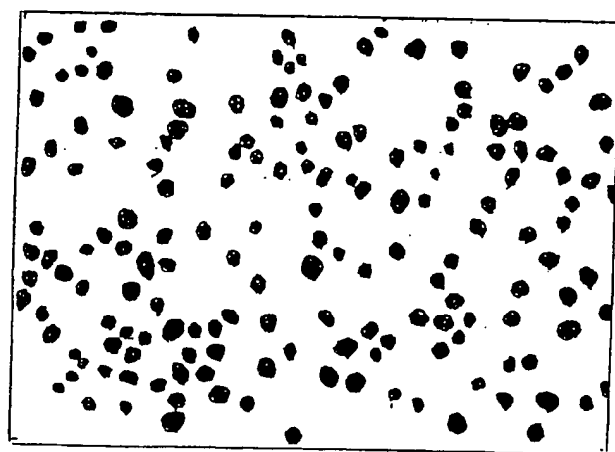


【図9】

図面代用写真



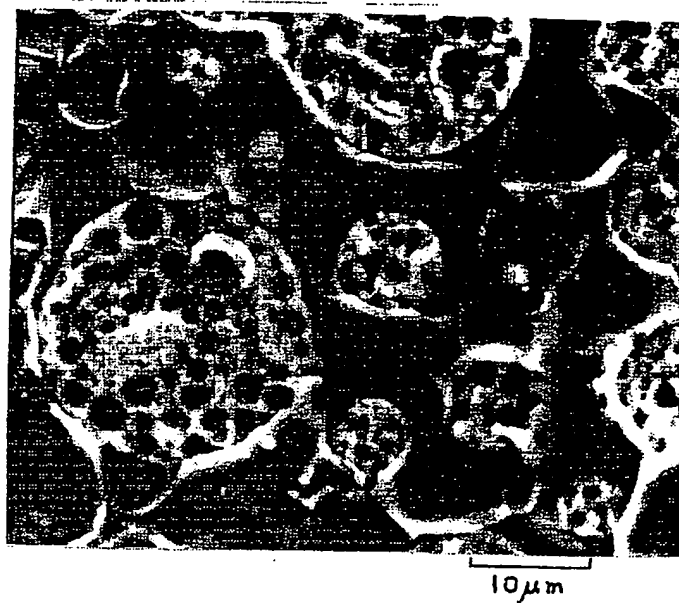
【図10】



X 200, 000倍

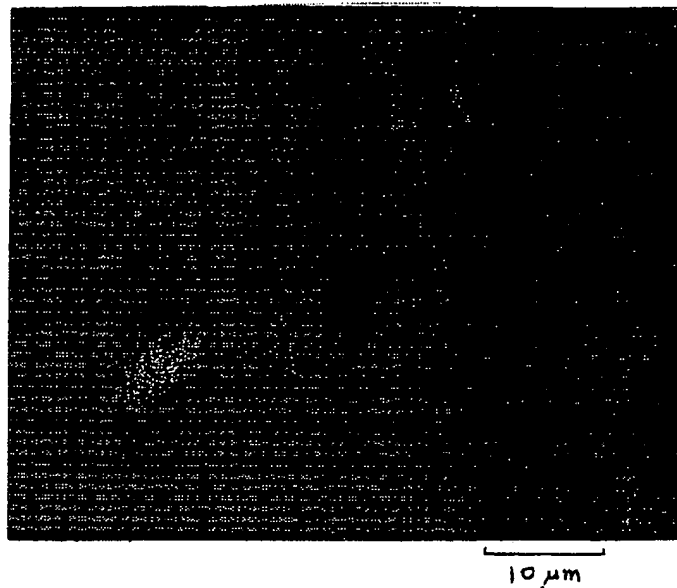
【図11】

図面代用写真

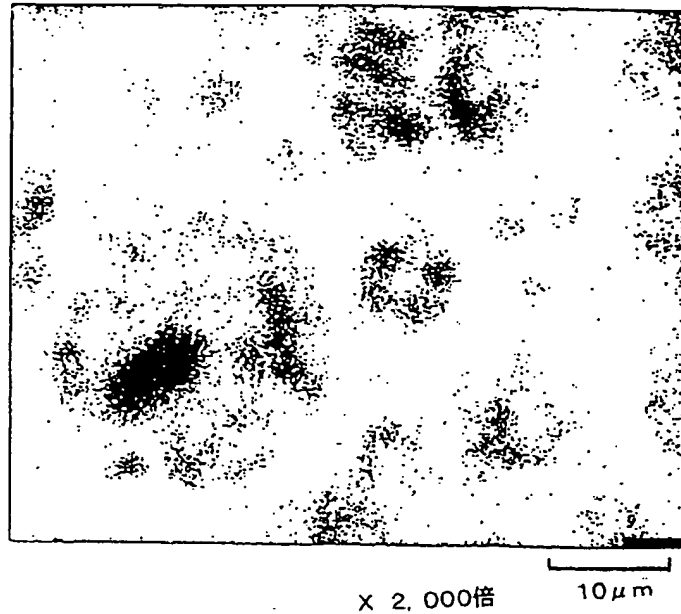


【図12】

図面代用写真



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

G 0 1 N 30/48
33/553

G 0 1 N 30/48
33/553

K

F ターム (参考) 4G069 AA01 BA02A BA02B BA17
BA22C BE06C EA04X EA04Y
FB06
4G072 AA38 BB05 CG02 CG03 HH30
JJ09 JJ50 KK13 MM31 MM36
RR05 UU17
5E040 AA11 AA14 AB04 CA12 HB03
NN01 NN02 NN06 NN17

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox